



TITLE:

光現像型ハロゲン化銀感光材料の
製造方法に関する研究(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

酒井, 秀丸

CITATION:

酒井, 秀丸. 光現像型ハロゲン化銀感光材料の製造方法に関する研究. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-11-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213761>

RIGHT:

氏 名	酒 井 秀 丸 さか い ひで まる
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 460 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	光現像型ハロゲン化銀感光材料の製造方法に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 田 村 幹 雄 教 授 野 崎 一 教 授 功 刀 雅 長

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は高照度短時間露光によって得られた潜像を低照度長時間露光によって現像する感光材料 (P. O. 感材) の製造に関する研究を述べたもので6章からなっている。

第1章は序論で P. O. 感材の一般的な説明である。また品質向上のため本研究を行なったことを述べている。

第2章では市販されている P. O. 感材について、ハロゲン化銀の組成、残留イオン、無機の添加剤などを調べた結果について述べている。また高照度露光と表面現像、内部現像さらに光現像を組合せて各感材の挙動を観察した結果、P. O. 感材には表面潜像型、内部潜像型および中間型があることを明らかにし、高感度 P. O. 感材としては表面潜像型が有利であるという考えを持つに至った。

第3章では第一スズ塩が P. O. 増感材としてすぐれた効果を持つことを認め、鉛塩が画像にコントラストを与え、カブリを抑制することを確認した。これらの結果から推測を進め、増感剤としてアスכולビン酸、ハイドロキノン、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールなどが有効であり、一方コントラストを与えるカブリ防止剤として鉛塩のほかにカドミウム塩や第二スズ塩、およびポリエチレンオキンド類を使うことができることを明らかにしている。P. O. 感材が高照度露光を受けることから内部潜像ができやすいことが予想されるので、内部感度の高い乳剤を造ってみたが、かえって感度の低下をきたし、光カブリを増し好ましくないことを明らかにした。

臭化銀あるいはヨウ臭化銀は塩化銀あるいは塩臭化銀よりも光分解速度は小であるが、鉛塩などを加えると素地の耐光性を上げることができるので、塩化銀や塩臭化銀よりも実用性が高いことを明らかにした。また金増感が有効であると述べている。

第4章は P. O. 増感剤の探索研究であって、P. O. 感材の増感剤を、還元性物質および有機イオウ化合物の中に求めて探索研究した。実用性あるものとして 1) ビスチオ尿素およびその誘導体、2) ジチオカルバミン酸およびその誘導体、3) キサントゲン酸塩、4) アスכולビン酸、など多数のものを開発

することができた。イオウ化合物が有効である理由は、ハロゲン化物に吸着して安定な銀塩を形成し、光現像にいたるまで安定にハロゲン受容体として働くからであると考えている。

第5章では P. O. 特性に対する金属イオンの影響を取扱っている。P. O. 感材のコントラストを高め、光カブリを抑えるもとを金属イオンの中に求め数十種の金属イオンの挙動について研究した。これらの金属イオンの効果は次の4つに分類できる。すなわち 1) 画像形成を助長する促進型、2) 反転画像を与え、激しいカブリを起こす反転型、3) 画像部、素地共に濃度を増す平行型、および 4) 無効型である。

第6章では P. O. 感材の画像生成機構を取扱っている。P. O. 感材では画像形成に関して、今までよく研究されたふつうの化学現像乳剤とは違った特異の挙動を示すことを解明しようとした。

まず、写真濃度から予想されるものとは完全に異なり、黒化度の高い画像部では素地のカブリの部分よりもむしろ析出銀量が少ないこと、しかもハロゲン化銀の表面、内部共に少ないことを確めた。また画像退行部では画像の濃度は低下しているが析出銀量は依然として増大していることを確めた。そして光現像の進行と共に表面析出銀の比率は増大することを認めている。析出銀の電子顕微鏡的観察によると、画像部ではハロゲン化銀結晶内に多数の微細な銀が析出していること、および素地カブリ部では銀粒子が大きく凝集していることを見出した。すなわち画像部では、さきの分析結果から明らかなように析出銀の量は素地カブリ部より少ないのであるが、細かく分散しているため被覆力が強く、そのため高い濃度を与えていることが明らかとなった。

また退行部ではやはり析出銀の凝集が起こっていることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

光現像型感光材料 (P. O. 感材) では極めて短時間高照度で露光し、生じた潜像を低照度露光で現像するものであり、現像薬品を必要とせず乾式現像法が使用できるためオシログラフの記録用などに便利なものであり、ここ数十年研究されるようになったが、感度、安定性、画質などにまだ不満足な点が多く研究の余地が大きい。本研究はこの P. O. 感材の品質向上のより所を求めたものである。

1. P. O. 感材であるための必要な条件をとらえるためにすでに市販されているものについてハロゲン化銀の組成、残留イオン、無機添加剤などを調べ、また高照度露光と表面現像、内部現像、漂白処理、さらに光現像を組合せて各感材の挙動を観察し、その結果 P. O. 感材には表面潜像型、内部潜像型および中間型があることを明らかにし、高感度 P. O. 感材としては表面潜像型が有利であると結論した。

2. 乳剤処方と P. O. 特性の関係を調べ、増感剤としてアスコルビン酸、ハイドロキノン、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールなどが有効であり、一方カブリ防止剤としてカドミウム塩、第二スズ塩およびポリエチレンオキシド類を用いることができることを明らかにしている。

P. O. 感材がまず高照度露光を受けることから内部潜像ができやすいことが予想される。このことから内部感度の高い乳剤が感度が高いように思われるが、実験の結果はかえって感度の低下をきたし、内部潜像型乳剤が好ましくないことを示した。

ふつうの化学現像乳剤に常用される金増感法は他のイオウまたは還元増感法と異なり、P. O. 感剤に対しても大いに有効である。このことからふつうの乳剤の金増感効果は金コロイドなどの核物質を形成しな

い状態で増感作用を及ぼしているものと推論している。

4. P. O. 感材の増感剤を、還元性物質および有機イオウ化合物中に求めて探索し、実用性あるものとして 1) ビスチオ尿素およびその誘導体, 2) ジチオカルバミン酸およびその誘導体, 3) キサントゲン酸塩, 4) アスコルビン酸, など多数のものを開発している。イオウ化合物が有効である理由は、ハロゲン化銀に吸着して安定な銀塩を形成し、光現像にいたるまで安定なハロゲン受容体として働くからであるとしている。

5. 金属イオンは P. O. 特性にいろいろ影響を与えるが、P. O. 感材のコントラストを高めるものを求める目的で数十種の金属イオンの挙動について研究し、これらのイオンの効果を四種類に分類できることを示した。

6. P. O. 感材では画像形成に関して今までよく研究されたふつうの化学現像乳剤とは違った特異な挙動を示す。まず写真濃度から予想されるものとは完全に異なり、黒化部の高い画像部では素地のカブリの部分よりもむしろ析出銀量が少ないことを見出した。またふつうの乳剤のソラリゼーション部に相当する画像退行部では画像の濃度は低下しているが析出銀量は依然として増大していることを確めた。電子顕微鏡的観察によると、画像部ではハロゲン化銀結晶に多数の微細な銀が析出していること、および素地カブリ部では銀粒子が大きく凝集していることを見出した。すなわち画像部ではさきの分析結果から明らかのように析出銀の量は素地カブリ部より少ないのであるが、細かく分散しているため被覆力が大で、そのため高い濃度を与えていることを明らかにした。また退行部ではやはり析出銀の凝集が起こっていることを見出した。

以上の成果は学術上のみならず工業上にも貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。